



ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOLUMINESCENTES DA APATITA DA REGIÃO DE DURANGO NO MÉXICO

João Vitor Martins Fernandez *, Sandro Guedes de Oliveira, Arnaldo Luis Lixandrão Filho

INTRODUÇÃO

Minerais naturais com teor de elementos radioativos em sua composição como urânio e tório, podem ter modificações estruturais na rede cristalina. Esses defeitos decorrem principalmente das interações dos núcleos de recuo oriundos dos decaimentos alfa das séries radioativas do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th . A quantificação dos defeitos é interessante, não só para a caracterização do material, mas para áreas multidisciplinares como termocronologia por traços de fissão, dosimetria e para a pesquisa em armazenamento de materiais radioativos.

Uma possibilidade para quantificar esses defeitos é estudar o sinal de termoluminescência (TL). Este sinal é utilizado como forma de dosimetria de radiações, tanto para pesquisa quanto para radiologia médica e já foi observado em minerais como apatita [1][2][3]

O foco desse projeto foi investigar a possibilidade de extrair informação sobre a quantidade de defeitos na apatita a partir do sinal TL. Trata-se de um estudo exploratório relacionado com estudos atuais com aplicações como monitoramento ambiental [4] e termocronologia [5].

TERMOLUMINESCÊNCIA

A termoluminescência (TL) é um fenômeno de emissão de luz observado em isolantes ou semicondutores quando estes sólidos são termicamente estimulados. O fenômeno pode ser explicado, de forma simples, usando o modelo de bandas de energia. Os elétrons dos átomos da rede cristalina dos sólidos, interagem uns com os outros, de modo que seus níveis de energia são perturbados de maneira periódica. Dessas interações interatômicas mútuas aparecem as bandas de energia. Pela quantização da energia, há duas bandas de energias “permitidas”: a banda de

valência (BV) que correspondente ao estado fundamental dos elétrons, isto é, o estado de menor energia e a banda de condução (BC), que representa seu estado excitado.

Em isolantes e semicondutores, as bandas de valência e condução são separadas por uma banda “proibida”, de largura E_g , que não pode ser acessada naturalmente. No entanto, impurezas na rede cristalina ou defeitos de qualquer natureza quebram a periodicidade da rede, fazendo surgir estados metaestáveis dentro da banda proibida. Alguns estados (T), tem energia maior que a energia do nível de Fermi E_f , e funcionam como armadilhas de elétrons. Outros estados (R), mais próximos da banda de valência, funcionam como armadilhas de buraco, ou centros de recombinação.

O modelo mais simples de TL possui uma armadilha e um centro de recombinação (*One Trap One Recombination Center – OTOR*) e é mostrado na **Figura 1**:

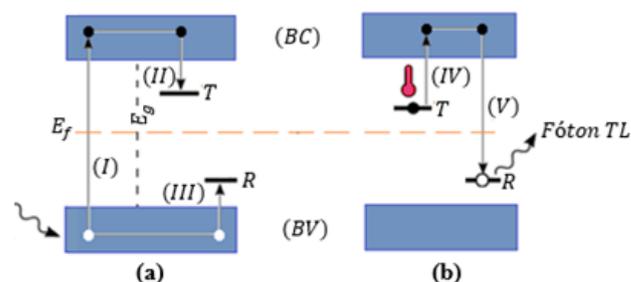


Figura 1: (a) esquema das transições eletrônicas dentro de um cristal inorgânico termoluminescente de dois níveis de energia: (I) ionização do cristal, “desprendendo” portadores de carga (II) aprisionamento dos elétrons nas armadilhas (T); (III) aprisionamento dos buracos nos centros de recombinação (R); (b) Liberação dos portadores de carga após (IV) estímulo térmico do cristal; (V) recombinação dos portadores com a emissão de um fóton de termoluminescência.

Quando o cristal, inicialmente no estado fundamental, interage com radiação ionizante, pares elétron-buraco são liberados. O elétron “migra” para a (BC) e deixa buraco na (BV). Tanto o elétron quanto o buraco podem se mover

livremente nas suas respectivas bandas, até se recombinem diretamente, ou fiquem armadilhados nos estados metaestáveis criados pelas impurezas.

Uma vez que os portadores de carga estão aprisionados eles não podem, em uma situação ideal, se recombinar. Para que haja o “desaprisionamento” desses portadores é preciso ceder energia na forma de calor. Assim, os elétrons presos em T saltam para a banda de condução e em seguida se recombinam com os buracos presos em R. Nisso há a emissão de um fóton de TL de energia proporcional à radiação ionizante incidente. Cristais desse tipo são chamados de dosímetros termoluminescentes (TLD) e empregados em monitoramento pessoal e proteção radiológica.

É possível, por outro lado, ao irradiar um cristal com uma radiação conhecida, tentar obter informações sobre os defeitos na sua estrutura cristalina através das curvas de carga por temperatura (*Glow Curve*), das curvas de decaimento isotérmico e da dose de saturação, situação onde todas as armadilhas no cristal são preenchidas

METODOLOGIA

O projeto foi proposto inicialmente para apatita da região de Durango (México), que é uma amostra padrão em traços de fissão, além de ter dados de análise química e estrutural. Porém, a amostra clivou durante a leitura, obtendo uma curva incompleta como mostra a **Figura 2**:

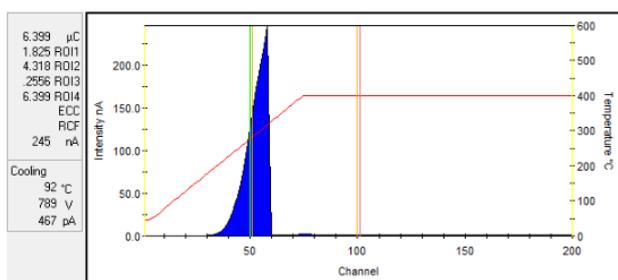


Figura 2: Curva de Carga por canal para a apatita de Durango (México). É possível notar que a apatita clivou pouco antes da leitura atingir o canal 60. Uma hipótese para isso é que ela estava frágil do processo de corte e não aguentou o aumento de pressão durante a leitura.

Como alternativa, foram escolhidas duas outras alíquotas de apatita para o projeto: uma amostra de apatita da Bahia (BA) e uma amostra de apatita proveniente da região de Jacupiranga, extremo sul do estado de São Paulo (JAC). As

amostras BA foram cortadas e agrupadas conforme é mostrado na **Figura 3**:

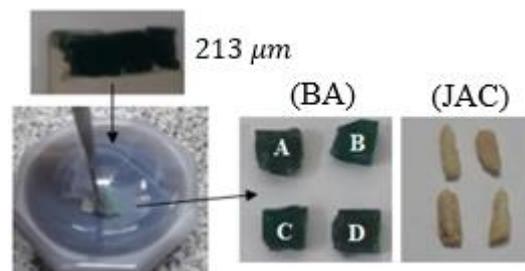


Figura 3: Processo de catalogação das amostras. A amostra (BA) de $213 \mu\text{m}$ foi partida em quatro partes menores, que foram utilizadas como dosímetros naturais. As amostras de JAC são monocristais e foram escolhidas pelo critério visual.

A irradiação foi feita com elétrons de energia média 182 keV de uma fonte de ^{90}Sr (estrôncio 90). Em função da geometria do problema, mostrada na **Figura 4**, os elétrons podem ser absorvidos antes de interagir com a amostra ou passar por ela sem interagir.

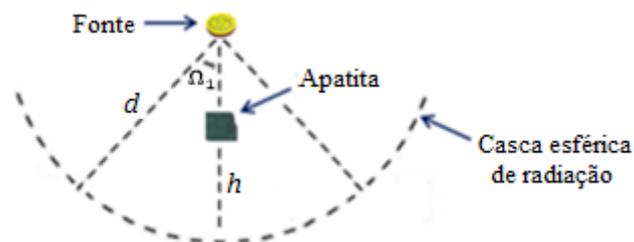


Figura 4: Geometria do problema: a radiação emitida pela fonte se propaga isotropicamente, como uma casca esférica. Dependendo da distância h e do ângulo sólido Ω_1 as partículas de radiação podem ser absorvidas antes da amostra de apatita, ou mesmo passar sem interagir com a amostra.

Em função disso, para otimizar o experimento de modo a obter o máximo de interações (colisões) na apatita durante a irradiação, preenchendo as armadilhas, foram simuladas as colisões dos elétrons com a apatita, utilizando o código de Monte Carlo CASINO

A melhor condição foi obtida para a combinação de ar (espessura de $1 \mu\text{m}$, simulando o vácuo) + fita Kapton ($10 \mu\text{m}$, medida com micrômetro) + apatita ($213 \mu\text{m}$, maior espessura disponível no estoque) + alumínio ($100 \mu\text{m}$, conforme disponível), apenas para o suporte do conjunto. A eficiência obtida para este caso foi $\approx 99,99 \%$ de colisões na superfície da apatita.

O experimento de irradiação foi montado seguindo os parâmetros da simulação, conforme mostrado na **Figura 5**:

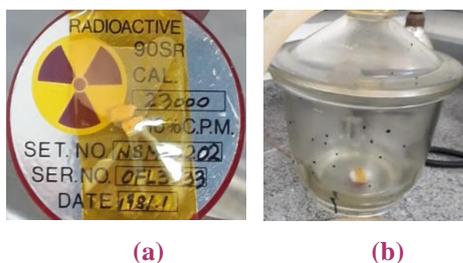


Figura 5: (a) cristais a serem irradiados presos com fita Kapton na pastilha de ^{90}Sr ; (b) campânula onde é feito o vácuo (1 mBar). A campânula foi monitorada com Geiger, obtendo a medida de background - sendo, portanto, seguro do ponto de vista de proteção radiológica.

Após a irradiação, as apatitas são colocadas na leitora (Thermo/Harshaw, Modelo 3500, do laboratório de ensino de física médica da Unicamp), e lidas conforme o seguinte protocolo

- * Taxa de aquecimento: $hr = 5^\circ\text{C}/s$
- * Temperatura máxima: $T_f = 400^\circ\text{C}$
- * Tempo total 600 s

RESULTADOS E DISCUSSÃO

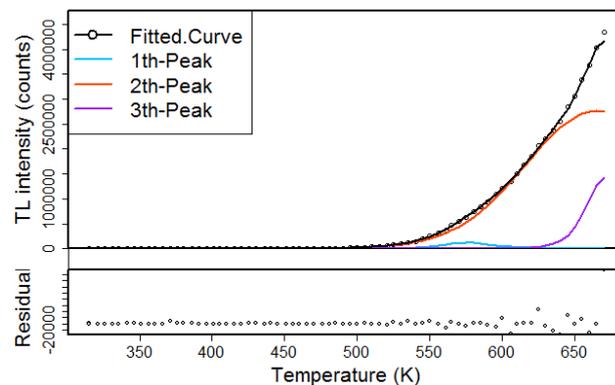
As apatitas utilizadas na medida foram classificadas conforme a **Tabela 1**.

Tabela 1 – Classificação das amostras conforme suas condições experimentais

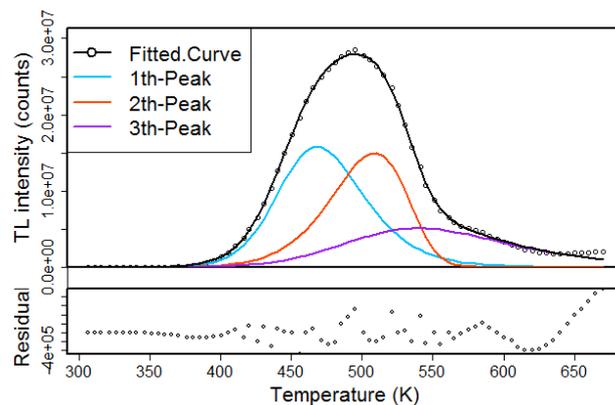
Amostra	Massa	Tempo Irradiação	Annealing	Fading
JAC1	70 mg	–	–	–
JAC2	40 mg	144 h	–	–
JAC3	–	–	–	725 h
BA1	23 mg	–	–	–
BA2	39 mg	–	850°C por 48h	–
BA3	80 mg	477 h	850°C por 48h	–

Os dados de carga e temperatura obtidos durante as leituras foram processados em linguagem R obtendo as glow curves mostradas na **Figura 6**.

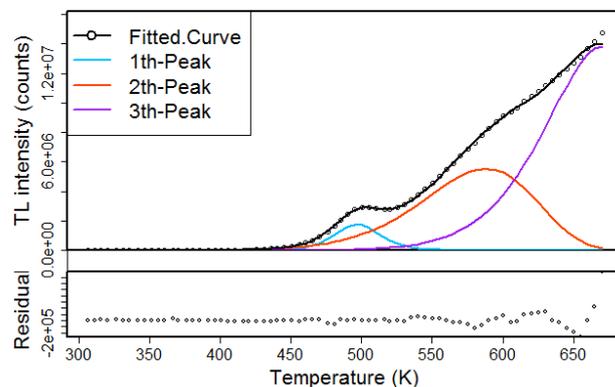
Para o ajuste das Glow Curves foram escolhidos três picos, o mínimo necessário para um bom ajuste. As apatitas que não foram irradiadas (JAC1, BA2) apresentaram um pico intenso a partir de 550 K, que é esperado para as terras raras. Esses materiais apresentam um potencial forte que quebra a periodicidade da rede, gerando um pico muito bem definido que serve de referência. Supõe-se que o pico na temperatura próxima de 600 K seja da emissão TL do Cério ($T = 561\text{ K}$) cuja intensidade é a maior entre as terras raras [MC].



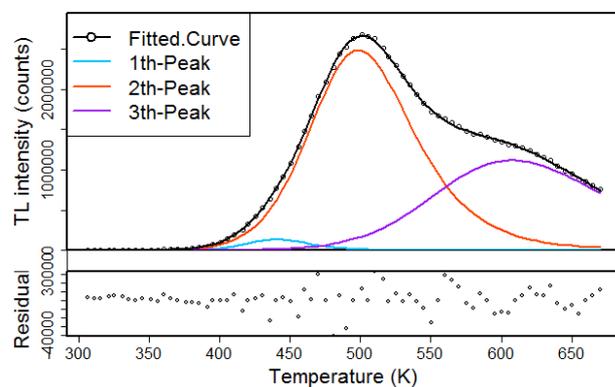
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6: Glow curves ajustadas com três picos, referente aos níveis de TL de terras raras, para (a) JAC 1, (b) JAC2, (c) BA 2, e (d) BA 3.

O pico total da amostra BA1 começa em 450 K. É razoável supor que ele se deva a

superposição dos picos TL do Európio, que aparecem nas temperaturas 465 K e 495 K [6]. Como a apatita incorpora em sua composição elementos presentes no solo, e o solo brasileiro é rico em Cério [7], é razoável aferir ao cério o pico observado nas apatitas não irradiadas.

Identificar um pico de terras raras é uma primeira etapa. Vale ressaltar que existem vários processos envolvidos nos picos de TL, muitas vezes simultâneos e, em alguns casos, que competem entre si, como rearmadilhamento e recombinação [8]. Dessa forma, apenas o sinal da termoluminescência não é suficiente para obter a informação completa da rede cristalográfica. Para este fim, seria necessário combinar várias técnicas

Para as apatitas irradiadas (JAC2 e BA3) é possível ver um pico para uma temperatura próxima de 500 K. Isso sugere que a irradiação preenche os níveis de energia mais próximos da banda de condução, que requerem menor energia para recombinação. Isso corrobora com a simulação, onde a energia foi depositada superficialmente nas amostras.

Os dados das apatitas também foram utilizados para obter as curvas de decaimento isotérmico, isto é, gráficos da carga normalizada (carga total dividida pela carga acumulada em um instante t) em função do tempo, como mostrado na **Figura 7**.

Uma avaliação qualitativa preliminar mostra que as curvas das apatitas irradiadas e lidas em sequência (JAC2 e BA3, mostradas em azul) apresentam um decaimento uniforme, com pouco ruído. As curvas de decaimento das apatitas não irradiadas (JAC1 e BA2, mostradas em vermelho) também são uniformes e com pouco ruído.

Ao comparar com as curvas de decaimento das apatitas irradiadas (azuis) é possível ver que as apatitas não irradiadas precisam de um tempo maior para chegar à mesma redução de carga que as irradiadas. Isso reforça que as armadilhas geradas pelas terras raras na amostra requerem maior energia para terem os elétrons liberados emitindo sinal TL. A curva de decaimento sugere também que o tempo para que portadores de carga armadilhados nos sítios das terras raras sejam liberados e se recombinem é maior.

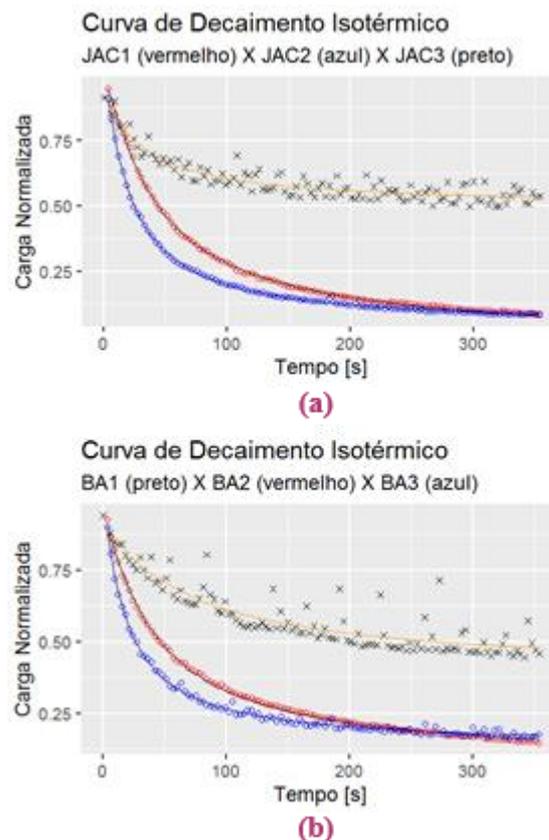


Figura 7: Curvas de decaimento isotérmico para cada uma das amostras na Tabela 1, (a) apatitas de Jacupiranga (JAC 1, JAC2 e JAC3) e (b) apatitas da Bahia (BA1, BA2 e BA3).

O ajuste das curvas foi feito utilizando uma abordagem empírica, a partir de um modelo não linear, baseado no annealing de traços de fissão [9], como mostrado na **Tabela 2**:

Tabela 2 – Parâmetros de ajuste e suas incertezas obtidos para o modelo de traços de fissão para cada amostra

	Modelo: $1 - a * \exp(1/(b - c/tempo))$					
	a	σ_a	b	σ_b	c	σ_c
JAC1	0.02385	0.001	0.26612	0.004	-2.74799	0.1
JAC2	0.02498	0.001	0.27353	0.003	-1.47854	0.04
JAC3	0.0746	0.02	0.5244	0.06	-7.5647	2
BA1	0.09159	0.02	0.52758	0.05	-16.70806	5
BA2	0.05867	0.002	0.36194	0.005	-4.85386	0.2
BA3	0.04147	0.004	0.32877	0.01	-1.91676	0.1

Embora o ajuste mais simples e imediato seja o linear, baseado no modelo de Randal-Wilkins [10], este modelo não descreve a curva toda. O modelo ajusta a parte linear da curva e pode funcionar bem para dosímetros como LiF. Porém essa abordagem não funciona para materiais como apatita, que apresentam um fenômeno denominado “fading anômalo”, isto é, um rápido desvanecimento do sinal TL de alta temperatura em temperatura ambiente [2].

A fim de avaliar a curva toda, foi proposto um modelo não-linear, empírico, baseado no annealing de traços de fissão. Esse modelo foi utilizado para prever o decaimento isotérmico do sinal TL. Foi observado como o sinal varia com dados de temperatura constante e tempo variável. É fundamental ressaltar que os parâmetros a , b e c não foram apresentados com um algarismo significativo para manter a consistência do ajuste. O modelo é muito sensível aos parâmetros, uma pequena modificação nesses valores, seja por arredondamento ou truncamento, seria suficiente para fazer a curva não ajustar os pontos. Por essa razão apenas as incertezas σ_a , σ_b e σ_c dos parâmetros foram arredondadas e colocadas com um algarismo significativo. Todas as incertezas são menores que os valores dos parâmetros, indicando um bom ajuste.

No entanto é importante realizar experimentos com diferentes temperaturas para validar o modelo, uma vez que ele não contempla situações onde o tempo e a temperatura são variáveis. Não há dados conclusivos na literatura sobre esse modelo em TL, uma vez que a abordagem mais comum é partir de um modelo semi empírico [2] [10]. A escolha pelo modelo empírico se revelou um problema inverso complexo.

CONCLUSÕES

O estudo da termoluminescência da apatita permitiu construir a Glow Curve e a curva de decaimento, a partir das quais é possível verificar alguns comportamentos interessantes. Ambas as curvas das apatitas não irradiadas indicam a presença de terras raras: o pico da glow curve próximo de 600 K e a variação no decaimento entre as apatitas irradiadas e as não irradiadas.

O comportamento da curva de decaimento com fading (tempo entre a irradiação e a leitura) sugere que os elétrons liberados durante o fading podem ter sido re-aprisionados por armadilhas de energias diferentes. Isso abre a possibilidade uma investigação futura, variando os protocolos de leitura para um mesmo tempo de armazenamento, utilizando o controle de temperatura do irradiador.

O projeto permitiu um melhor entendimento da termoluminescência na apatita. A técnica de TL tem limitações quanto aos

protocolos de leitura, dependendo das especificações do equipamento utilizado. Além disso, para a irradiação com elétrons é necessário um sistema de irradiação bastante preciso de modo a garantir que a apatita receba dose. A termoluminescência é semelhante aos traços de fissão uma vez que não se tem domínio de todos os fenômenos envolvidos. Apenas a TL não é suficiente para obter uma completa caracterização da rede cristalina de um material, sendo necessário combiná-la com outras técnicas.

AGRADECIMENTOS

Grupo de cronologia DRCC/IFGW, Dra. Maria Emília Seren Takahashi, PIBIC/CNPq

REFERÊNCIAS

- [1] DURRANI, S. A.; AMIN, Y. M.; ALVES, J. M. Studies of radiation damage in crystals using nuclear-track and thermoluminescence methods. Nuclear Tracks and Radiation Measurements (1982), v. 8, n. 1-4, p. 79-84, 1984.
- [2] KITIS, G. et al. Thermoluminescence response and apparent anomalous fading factor of Durango fluorapatite as a function of the heating rate. *physica status solidi (a)*, v. 203, n. 15, p. 3816-3823, 2016.
- [3] POLYMERIS, George S. et al. Search for stable energy levels in materials exhibiting strong anomalous fading: the case of apatites. *Journal of luminescence*, v. 153, p. 245-251, 2014.
- [4] CHENG-LIN, Gu et al. Thermoluminescence Studies of β and γ -Irradiated Geological Materials for Environment Monitoring. *Journal of Fluorescence*, p. 1-7, 2020.
- [5] PAGONIS, Vasilis; KITIS, George; POLYMERIS, George S. Quantum tunneling processes in feldspars: Using thermoluminescence signals in thermochronometry. *Radiation Measurements*, p. 106325, 2020.
- [6] LAPRAZ, D.; BAUMER, A.; IACCONI, P. On the thermoluminescent properties of hydroxyapatite Ca₅(PO₄)₃OH. *physica status solidi (a)*, v. 54, n. 2, p. 605-613, 1979.
- [7] LE BOURLEGAT, FERNANDA MELO. Disponibilidade de metais em amostras de fosfogesso e fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura. IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- [8] MCKEEVER, Stephen WS. Thermoluminescence of solids. Cambridge University Press, 1988.
- [9] LIXANDRÃO FILHO, Arnaldo Luis et al. Estudos de "annealing" de traços de íons e traços de fissão em muscovita. 2016.
- [10] MOHARIL, S. V. Trapping parameters from isothermal decay of TL. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 14, n. 9, p. 1677, 1981.